

# First Principles Calculation of the Electronic Structure, Optical and Lattice Kinetic Properties of TiB<sub>2</sub>

Liang Yu, Yajian Zhang, Xiaoan Kang, Yanli Jiang\*

Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals & Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi  
Email: syuliang@163.com, <sup>†</sup>jiangyanli024@163.com

Received: May 8<sup>th</sup>, 2019; accepted: May 21<sup>st</sup>, 2019; published: May 28<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

The electronic structure, optical and lattice dynamics properties of TiB<sub>2</sub> are calculated by using the first principles of density functional theory. The calculation results show that the TiB<sub>2</sub> has metallic characteristics, and the conduction band is mainly composed of the 2*p* orbital antibonding state of B atom and the 3*d* electron of Ti atom. The  $\sigma$  bonds of B atoms are formed from 2*s* and 2*p* hybridized orbitals, and the *p<sub>z</sub>* orbitals form a single continuous  $\pi$  bond. The transitions between these states are reflected in the absorption spectrum. The electron cloud orbital distribution indicates that the 3*d* orbital of Ti atom transfer to the 2*p* orbital of B atom in TiB<sub>2</sub>, is similar to the charge transfer of MgB<sub>2</sub>. Lattice dynamics calculations show that the splitting between LA (LO) and TA (TO) in TiB<sub>2</sub> is significant, and the higher part of the frequency comes from the vibration of the B atom in the hexagonal plane. All of the nine eigen values at  $\Gamma$  point are summarized and labeled according to their frequency. The prediction of TiB<sub>2</sub> superconducting temperature should be 0 K.

## Keywords

TiB<sub>2</sub>, Electrical Structure, Energy Band, Optical Property, Phonon Dispersion

---

## TiB<sub>2</sub>电子结构、光学和晶格动力学性质的第一性原理计算

喻亮, 张亚坚, 康晓安, 姜艳丽\*

\*通讯作者。

桂林理工大学材料科学与工程学院有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 广西 桂林  
Email: syyuliang@163.com, jiangyanli024@163.com

收稿日期: 2019年5月8日; 录用日期: 2019年5月21日; 发布日期: 2019年5月28日

## 摘要

利用基于密度泛函理论的第一性原理计算了TiB<sub>2</sub>的电子结构、光学和晶格动力学性质。计算表明TiB<sub>2</sub>具有金属特征, 导带主要由B原子的2p轨道反键态和Ti原子的3d电子构成。B原子的σ键由2s和2p杂化轨道形成, p<sub>z</sub>轨道单独形成一个连续的π键, 这些态间的跃迁在吸收光谱中体现。电子云轨道分布表明TiB<sub>2</sub>的Ti原子的3d向B原子的2p轨道转移, 和MgB<sub>2</sub>的电荷转移相似。晶格动力学计算表明TiB<sub>2</sub>中LA (LO)和TA (TO)间的分裂显著, 频率较高的部分都来自于六方平面B原子的振动。对声子谱中Γ点处9条色散分别对应的频率进行了标定, 最后预测TiB<sub>2</sub>超导温度接近0 K。

## 关键词

TiB<sub>2</sub>, 电子结构, 能带, 光学性质, 声子色散

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



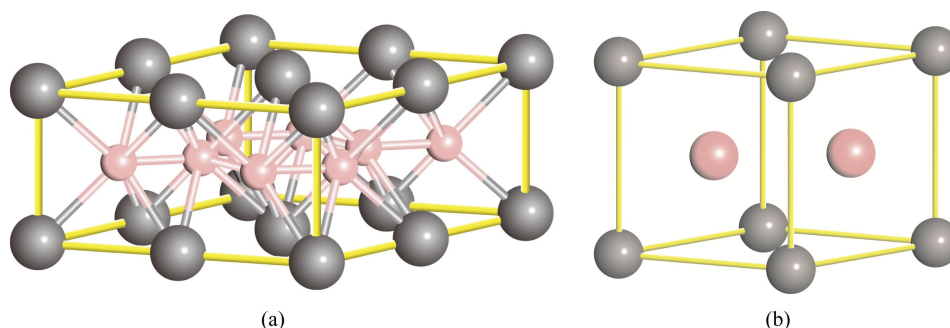
Open Access

## 1. 引言

TiB<sub>2</sub> 具有熔点高、硬度大、化学稳定性好等优点, 被作为硬质工具材料、磨料、防护材料以及硬质合金添加剂[1]。同时 TiB<sub>2</sub> 具有优良的电性能, 常作为惰性电极材料和高温电工部件[2] [3]。近年来, MgB<sub>2</sub> 超导体的发现引起人们对 MB<sub>2</sub> 类硼化物电子结构的极大关注, 对 MB<sub>2</sub> 类的电子理论做了很多研究[4]。此外, TiB<sub>2</sub> 阴极涂层是 TiB<sub>2</sub> 材料应用于现行铝电解槽中最主要的方式, 也是最有希望成为用于基于惰性电极系统的新型铝电解槽的惰性可润湿性阴极材料。这就需要对 TiB<sub>2</sub> 的晶格动力学性质做深入研究。然而目前对 TiB<sub>2</sub> 的研究主要集中于电学性质。计算表明不同层 Ti 原子的 3d 和 B 原子 2p 的杂化使得 TiB<sub>2</sub> 具有赝带隙(pseudogap) [5], TiB<sub>2</sub> (0001)表面都不发生重构, 但表面几层原子都出现明显的弛豫现象[6]。由于对 TiB<sub>2</sub> 的光学、声学性质的第一性原理的理论研究则较少, 本文计算了 TiB<sub>2</sub> 的电子结构, 光学特征以及晶格动力学性质, 为 TiB<sub>2</sub> 在润湿性阴极材料的应用提供理论依据, 解释了 TiB<sub>2</sub> 不具备高温超导性的原因。

## 2. 计算模型与方法

TiB<sub>2</sub> 密度为 4.26 g/cm<sup>3</sup>, 属六方晶系, 空间群为 P6/mmm, 晶格常数为  $a = b = 0.3028$  nm,  $c = 0.3228$  nm,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ 。六方简单原胞中 Ti 原子坐标为(0 0 0), 占据六棱柱的顶角和底心位置。B 原子坐标为(1/3, 2/3, 1/2)和 B(2/3, 1/3, 1/2), 位于 Ti 原子构成的三棱柱中心, 在 XY 平面的投影位置位于 Ti 原子组成的等边三角形的重心。在 TiB<sub>2</sub> 晶体中, B 原子面和 Ti 原子面交替构成二维平面网状结构[7], 如图 1(a)。图 1(b)为计算的 TiB<sub>2</sub> 模型。



**Figure 1.** Crystal structure of  $\text{TiB}_2$  (gray ball is Ti atom; pink ball is B atom). (a)  $\text{TiB}_2$  crystal; (b) calculation model  
**图 1.**  $\text{TiB}_2$  晶体结构(灰色球为 Ti 原子, 粉色球为 B 原子)。(a)  $\text{TiB}_2$  晶体; (b) 计算模型

由于理想的  $\text{TiB}_2$  单晶没有杂质等缺陷, 所以  $\text{TiB}_2$  晶体符合周期性边界条件, 计算由 CASTEP (Cambridge serial total energy package)完成。采用基于平面波基组的赝势从头算方法, 在晶体周期性势场中, 采用三维周期边界条件, 将多电子体系用平面波函数展开表示, 采用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用[8]。在倒易的  $k$  空间中, 平面波截止能(Ecut)选取为 770 eV。交换-关联能采用 GGA, 修正方法(PBE) [9]。系统的总能量和电荷密度在布里渊区的  $k$  矢量选取为  $8 \times 8 \times 10$ , 以保证体系能量和构型在平面波基水平上收敛。在自洽场运算中, 采用了 Pulay 密度混合法, 自洽场设为  $2.0 \times 10^{-6}$  eV/atom。采用了 BFGS 算法对结构优化, 优化参数有四个: 原子间的作用力的收敛标准为 0.05 eV/nm; 单原子能量的收敛标准为  $5.0 \times 10^{-6}$  eV; 晶体内应力的收敛标准为 0.01 GPa; 原子最大位移收敛标准为  $5 \times 10^{-5}$  nm [10]。四个参数均达到收敛标准即完成结构优化。参与计算的价态电子为  $\text{Ti}3d^24s^2$ ,  $\text{B}2s^22p^1$ 。使用 norm-conserving 赝势计算模型的光学性质, 计算  $k$  矢量为  $8 \times 8 \times 3$ , 未经能隙修正。

### 3. 计算结果与讨论

#### 3.1. $\text{TiB}_2$ 结构优化

利用 BFGS 算法将图 1(b)  $\text{TiB}_2$  结构优化后计算得到  $\text{TiB}_2$  的各项物理参数, 如表 1。

**Table 1.** Calculation results of various parameters of  $\text{TiB}_2$   
**表 1.**  $\text{TiB}_2$  的各项参数计算结果

Properties	$a, c, \text{\AA}$	$c/a$	Bulk modulus/GPa	Poisson Ratios	$E_{\text{coh}}/\text{eV}\cdot\text{unit}^{-1}$	$-\Delta H/\text{eV}\cdot\text{unit}^{-1}$
GGA <sup>a</sup>	$a = 3.036; c = 3.289$	1.083	275.773	$E = 0.24$	23.600345	3.389
GGA <sup>b</sup> [8]	$a = 3.0292; c = 3.2196$	1.063	-	-	20.9109	3.382
TB-LMTO [9]	$a = 3.070; c = 3.262$	1.063	-	-	53.8459	3.197
HF [10]	$a = 3.027; c = 3.240$	1.070	-	-	-	-
Experiment	$a = 3.028; c = 3.228$	1.060	500	0.09~0.28	-	3.401

一般认为 LDA 计算存在过结合, 即晶格常数偏小, 而 GGA 则相反, 即晶格常数偏大的现象。从本文计算(GGA<sup>a</sup>)可知, 采用 GGA 计算得到六方晶体的  $a, c$  值均偏大, 这与文献[9]计算结果一致。计算的体弹性模量值比实验值小, 泊松比在六方晶体结构中沿三个方向的数值不同, 最大的是沿 Z 方向, 最小的是沿 X、Y 方向, 平均值为 0.24, 表现出各向异性。由此可预测沿 B 原子平面的弹性模量(X 或者 Y 方向)较大。石墨、 $\text{MgB}_2$ 、h-BN 等层状结构的晶体, 因各向异性, 其力学参量在 X 和 Y 组成的平面上差别不大, 但和 Z 轴相比差别很明显。计算表明  $\text{TiB}_2$  具有层状结构晶体的特征。

### 3.2. TiB<sub>2</sub>能带和态密度分析

在分析 TiB<sub>2</sub> 能带结构和 DOS 之前先分析 TiB<sub>2</sub> 的对应元素价电子轨道的群分解和可能形成的化学键。计算中 Ti 原子价电子轨道为 3d 和 4s，考虑到 3s 和 3p 轨道对整个计算结果有影响，因此这两个轨道作为半芯轨道也记入计算；B 原子价轨道是 2s 和 2p。TiB<sub>2</sub> 空间群对应的原子点群是 D<sub>6h</sub> 群，价电子轨道在 D<sub>6h</sub> 点群中分别属于不同的不可约表示，如式 1 (Equation (1))。

$$\begin{aligned}
 s &: A_{1g}; p_x, p_y : E_{1u}; p_z : A_{2u} \\
 d_{xz}, d_{yz} &: E_{1g} \\
 d_{x^2-y^2}, d_{xy} &: E_{2g} \\
 d_{z^2} &: A_{1g}
 \end{aligned} \tag{1}$$

根据分子轨道理论，原子间轨道在能量接近且对称性一致条件下有可能成键。因此从晶体轨道不可约表示来看，s 轨道和 Ti d<sub>z<sup>2</sup></sub> 对称性一致，B2p 轨道和 Ti3d 不可约表示不同，从轨道能量上考虑 B2s 可能和 Ti d<sub>z<sup>2</sup></sub> 形成化学键。计算 TiB<sub>2</sub> 晶体能带结构和态密度(density of states, DOS)如图 2。图 2(a)中费米能级附近的两个峰为最高峰，表现出赝带隙[8]。费米能级计算值-1.096 eV。总态密度(total density of states, TDOS, 图 2(b))和分波态密度(partial density of states, PDOS, 图 3)分析表明，在费米能级附近存在较大态密度，晶体导带和价带发生重叠，总态密度峰主要对应 Ti3d 和 B2p 的态密度。这说明 TiB<sub>2</sub> 导带和价带电子主要由 Ti3d 和 B2p 轨道的价电子构成。图 3 为 TiB<sub>2</sub> 中元素态密度图。从 B 的 PDOS (图 3(b))可看到 2s 和 2p 轨道重合，这与前面分子轨道理论结论不一致，这需引入 Pauling 杂化轨道理论来解释。由于 TiB<sub>2</sub> 晶体中六方网格结构的 B 原子为 sp<sup>2</sup> 杂化，sp<sup>2</sup> 杂化可约表示为 Γ<sub>3</sub> = A<sub>1g</sub> ⊕ E<sub>1u</sub>，因此 s 和 p 轨道 DOS 谱是重合的，但中心并非一致。DOS 谱中能量较低的部分 B 的 2s 轨道权重重大，Fermi 面附近 2p 轨道权重重大。新产生的轨道同时具有 A<sub>1g</sub> 和 E<sub>1u</sub> 的对称性，可以和 Ti 的 3d 轨道形成化学键。这样原来分属不同不可约表示的 2p 和 3d 轨道可发生作用，对应轨道为 B 的 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> 以及 Ti d<sub>z<sup>2</sup></sub>。

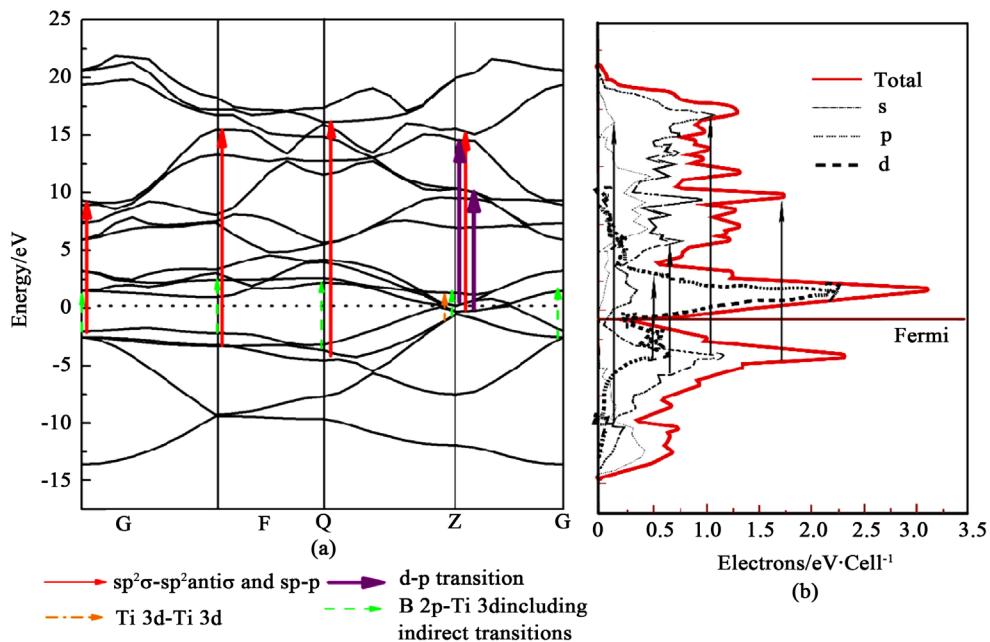
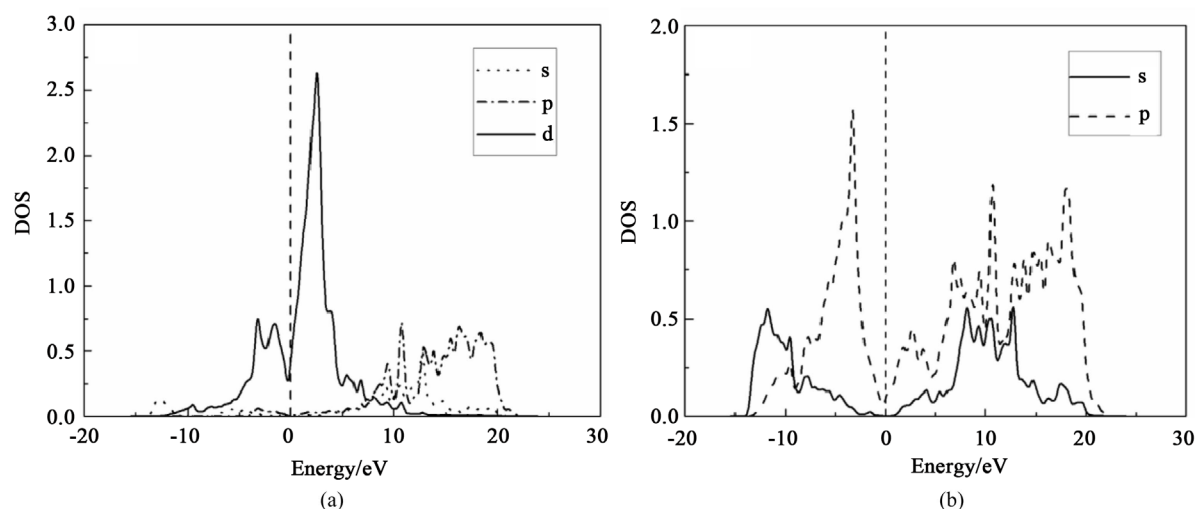


Figure 2. Electrical properties of TiB<sub>2</sub> (a) energy band; (b) density of states  
 图 2. TiB<sub>2</sub> 电学性质(a) 能带; (b) 态密度

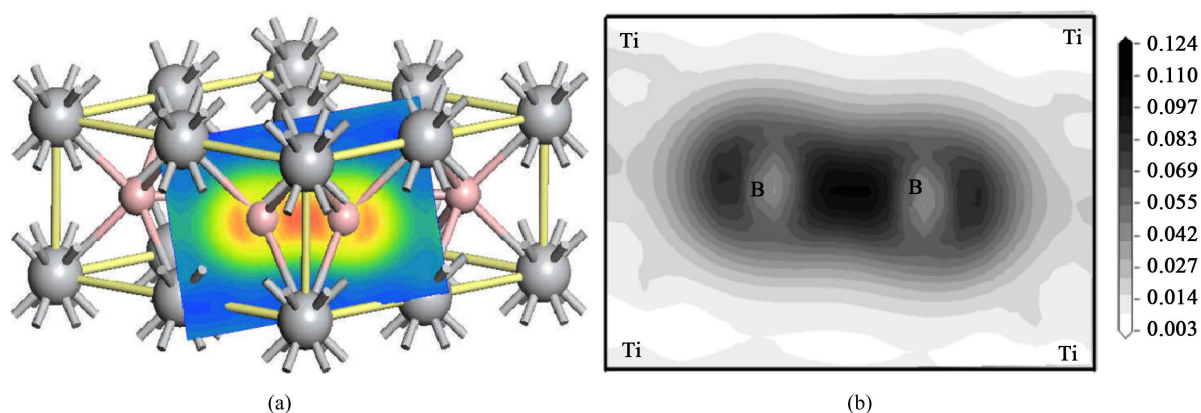


**Figure 3.** Electron state density diagram of element in  $\text{TiB}_2$  (a) Ti; (b) B  
**图 3.**  $\text{TiB}_2$  中元素电子态密度图(a) Ti; (b) B

Fermi 面以上 DOS 最高峰主要来自于  $\text{Ti}3d$  轨道，而其他两组属于  $E_{1g}$  和  $E_{2g}$  不可约表示。价带顶部主要是  $\text{B}2p$  轨道，从化学键性质分析是 B 平面  $sp^2\sigma$  键。根据对  $\text{MgB}_2$  早期计算结果表明在导带顶部的高能部分，主要构成是  $sp^2\sigma$  反键态，在  $\text{TiB}_2$  中也是这样。 $\text{B}2p_z$  和其他轨道的不可约表示不同，垂直于 B 平面  $p_z$  轨道单独形成连续  $\pi$  键，这对于整个 B 原子平面导电性有影响。这些价电子通过离域  $\pi$  键在电流的作用下可在  $\text{TiB}_2$  晶体中迁移，因此在  $\text{TiB}_2$  晶体中电子的传输决定了其具有类似于金属自由电子的导电性能[11]。TDOS (图 2(b))中  $\pi$  键态在  $\sigma$  键和反  $\sigma$  键态之间，所有这些化学键能级之间的跃迁会在光学性质中体现，在 2.4 节中将进一步分析。考虑同一 Ti 原子层中 Ti 原子间，以及不同 Ti 原子层间的作用，从轨道的对称性上考虑，化学键能级之间的跃迁是可能的，比如 Ti 原子层内的  $E_{1g}$  轨道之间，以及层间的  $d_z^2$  轨道。但由于  $\text{TiB}_2$  晶体中 Ti 原子间距离较远，这种作用很弱。

### 3.3. $\text{TiB}_2$ 电子密度和电子云轨道分布

$\text{TiB}_2$  的差分电子密度结果如图 4。用等高线表示  $\text{TiB}_2$  (11~20)晶面上电子密度分布，颜色较深区域电子密度大，反之较小。可以看出，B-Ti 键为离子键和共价键混合[12]。



**Figure 4.** Electron density of plane  $\text{TiB}_2$  (11 - 20) (a)  $\text{TiB}_2$  (11 - 20); (b) electron density  
**图 4.**  $\text{TiB}_2$  (11~20)面电子密度(a)  $\text{TiB}_2$  (11~20)晶面; (b) 电子密度

TiB<sub>2</sub>的电子云轨道分布计算值如表 2, 计算表明 TiB<sub>2</sub>为离子晶体, B 带负电性, Ti 带正电性, 这与电子密度一致。B 原子得到 1 个电子后发生  $sp^2$  杂化, 形成 B<sup>-</sup>与 B<sup>-</sup>之间  $\sigma$  键; B<sup>-</sup>中未参与杂化的另一  $2p_z$  电子之间以离域  $\pi$  键的形式相结合。如 2.2 节指出的, TiB<sub>2</sub>与 MgB<sub>2</sub>类似, 金属原子和 B 原子层间发生了明显的电荷转移, 这种电荷转移对 MgB<sub>2</sub>而言一定程度上增强了电子-声子间的作用, 提高了 Cooper 电子对的浓度, 有利于提高超导转变温度[13]。而后面 2.5 节的计算表明这个假设只对 MgB<sub>2</sub>成立, 对 TiB<sub>2</sub>不成立。在表 3 中 Ti 的  $s$  轨道只包含了  $4s$  成分, 因 Ti $3s$  轨道作为半芯轨道引入赝势, 在化学上为惰性, 故不考虑。B $2s$  和 Ti $4s$  轨道电子转移最明显, B $2s$  电子转移主要原因为  $2s$  和  $2p$  杂化, 而 Ti $4s$  电子转移给  $3d$  轨道(如  $d_{z^2}$ )。从重叠电子云轨道和对应原子间的键长来看, B 原子间强烈的共价键对应短的键长和较大的电子云轨道数, 而 Ti 和 B 之间更多的是一种离子相互作用, 键长大, 且重叠电子云轨道数小于 0。

**Table 2.** Calculated values of electron cloud orbital distribution of TiB<sub>2</sub>

**表 2.** TiB<sub>2</sub>的电子云轨道分布计算值

Species	Ion	$s$	$p$	$d$	Total	Charge/e	Bond	Population	Length/nm
B1	1	0.97	2.57	-	3.54	-0.54	B1-B2	2.19	0.1852
B2	2	0.97	2.57	-	3.54	-0.54	B1-Ti1	0.39	0.2456
Ti	1	1.97	6.26	2.70	10.93	1.07	B2-Ti1	0.39	0.2453

注: 表 2 内 Ti 的  $s$  轨道的 1.97 个电子是  $3s$  和  $4s$  电子和, 因  $4s$  电子基本失去, 因此可认为 1.97 个电子都属于  $3s$  轨道。表内 Ti 的  $p$  轨道是  $3p$  和  $4p$  电子和, 因  $3p$  是芯轨道, 不参与化学键作用, 因此可认为  $3p$  电子数为 6, 其余 0.26 个电子占据  $4p$  轨道。过渡金属里为  $(n-1)dnsnp$  间能级差别不大, 电子在这些轨道之间的转移很常见。

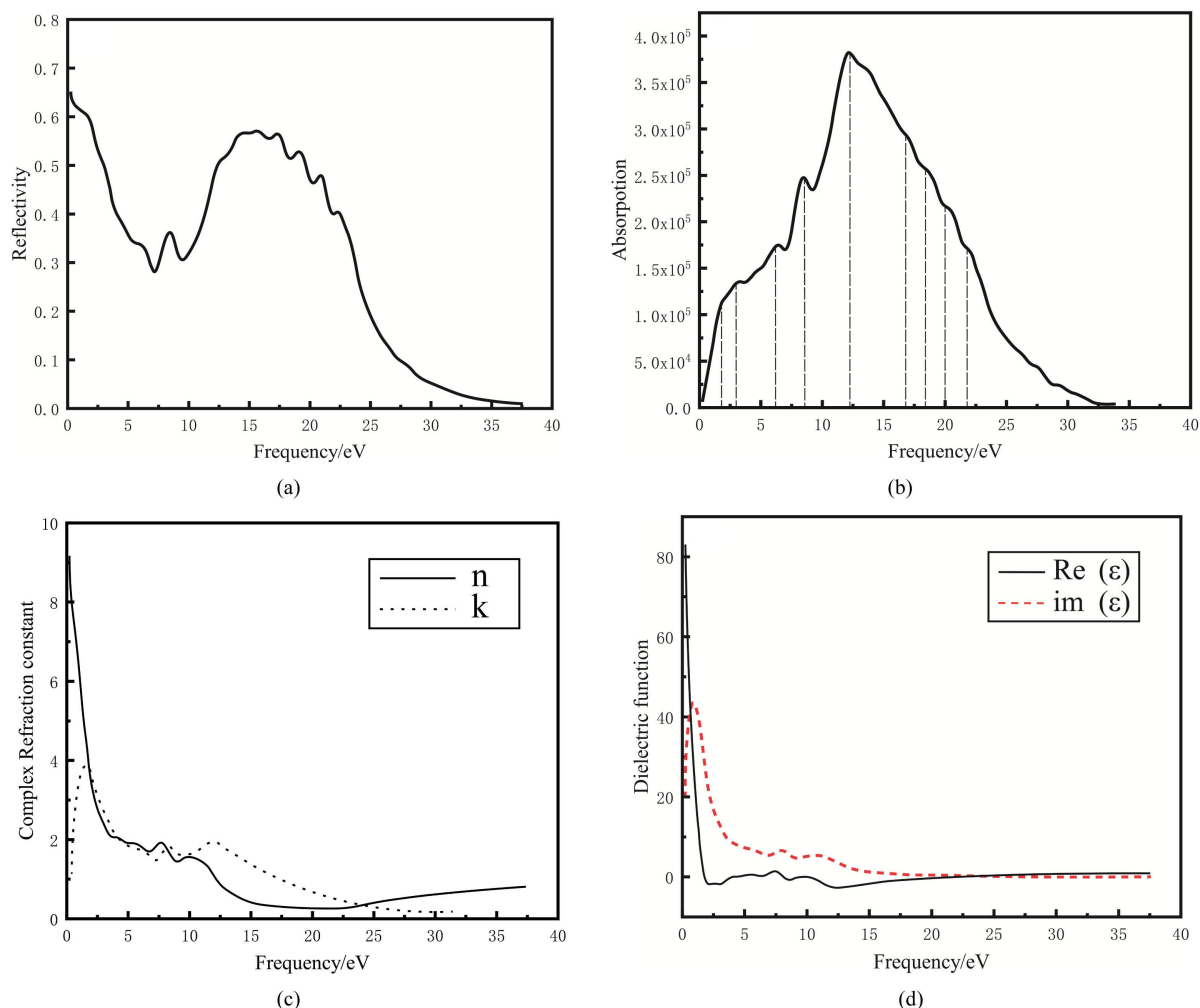
**Table 3.** Inter-band and intra-band transitions corresponding to TiB<sub>2</sub> absorption peaks

**表 3.** TiB<sub>2</sub>吸收峰对应的带间和带内跃迁

吸收峰位置/eV	对应跃迁点	对应能级
1.87	G-G	Ti $3d$ -Ti $3d$
3.07	F-F, G-F	Ti $3d$ -Ti $3d$
6.35	G-G	$d$ - $p$
8.34	Z-Z	$d$ - $p$
12.13	Q-Q	$Sp^2\sigma$ - $Sp^2\text{anti}\sigma$
17.00	F-F Q-Q Z-Z	B $2p$ -Ti $3d$
18.60	F-F Q-Q Z-Z	B $2p$ -Ti $3d$

### 3.4. TiB<sub>2</sub>光学性质计算

使用 norm-conserving 赝势计算了 TiB<sub>2</sub>的光学性质。反射率、吸收系数、折射指数和介电函数等结果如图 5。反射率  $R(\omega)$ 反映了能带结构中导带和价带之间的跃迁。TiB<sub>2</sub>的光吸收计算值表明在 0 eV~20 eV 有 7 个比较明显的吸收峰, 如图 5(b)。超过 20 eV 属于等离子激发区域, 没有考虑。所得到的介电函数实部  $\epsilon_1$  和虚部  $\epsilon_2$  如图 5(d)。由图 5(d)可知,  $\epsilon_1$  在频率为 0 对应的是 TiB<sub>2</sub>的静态介电常数, 计算值 80。



**Figure 5.** Optical properties of  $\text{TiB}_2$ . (a) reflectivity; (b) absorption coefficient; (c) refractive index; (d) dielectric function  
**图 5.**  $\text{TiB}_2$  光学性质。(a) 反射率; (b) 吸收系数; (c) 折射指数; (d) 介电函数

体系在较小波矢下对光电场的线性响应由复介电常数  $\varepsilon(X) = \varepsilon_1(X) + i\varepsilon_2(X)$  决定。介电常数和晶体轨道在倒易空间特殊  $k$  点位置附近的跃迁机制有密切关系，在介电常数中虚部和实部曲线上的峰值对应晶体轨道最活跃的跃迁部分。在  $\text{TiB}_2$  中考虑简化条件，偶极跃迁，并且是直接能带之间的跃迁，对应轨道有  $2p \rightarrow 3d$ ,  $3d \rightarrow 4s$  以及  $2p \rightarrow 4s$ ，同时由于轨道的杂化，还包括了 B 原子之间  $sp^2\sigma$  键态之间的跃迁， $2\pi p_z$  键态之间的跃迁。计算的电子结构中无论是带间还是带内跃迁频率都远超过声子频率，使用的方法是单电子近似方法，故仅考虑电子激发。从量子力学的观点看，带间跃迁光吸收过程是电子在辐射电磁场微扰作用下从低能态跃迁到高能态过程，因此可以得到对应的跃迁，如图 2(a)、图 2(b)中箭头和表 3。

### 3.5. $\text{TiB}_2$ 声学性质计算

声子谱是  $\text{TiB}_2$  晶格动力学的核心内容，利用声子谱不仅可以计算晶体的热力学性质，还可以考察  $\text{TiB}_2$  晶体结构的稳定性。计算声子谱的关键是得到原子之间的力常数，CASTEP 采用流行的线性响应理论来解决此问题。对平衡原子在简谐近似下作微扰，微扰后计算体系的总能量，力常数通过对体系总能量作关于原子位置的二次导数得到。本文计算的声子谱如图 6。根据晶格动力学理论， $\text{TiB}_2$  晶体结构包含 3

个原子，因此有 9 个振动自由度，在声子谱中对应 9 条色散关系。在声子谱中可看到 9 条色散曲线，其中震动频率低于  $400\text{ cm}^{-1}$  的三支是声频支，在 Brillouin 中心点  $\Gamma$  (图 6 中 G) 处是三重简并的。在 Z 以及 F 点，声频支分裂为下二上一的形式，对应横声频支(TA)和纵声频支(LA)，剩余的 6 个色散关系均为光频支。光频支分裂很明显，频率较低的部分是横光频支(TO)，最上面的两条是纵光频支(LO)，值得注意的是在 TO 中有一条色散关系沿 F-Q 方向和 LO 耦合作用比较明显，从相关晶格动力学理论可知，该色散关系主要来自于 B 原子面。计算的  $\text{TiB}_2$  声频支在 Brillouin 区中心出现的小于 0 的角频率原因是交换-关联能函数在实空间的计算破坏了晶体的平移不变性。通过对声子谱态密度的分析，发现所有的 B 原子对高频部分贡献最大，声频部分 Ti 原子的作用明显，其原因为 B 原子层中相互作用要比 Ti-B 以及 Ti-Ti 之间作用强烈，同时 Ti 原子质量比 B 大。结合 2.3 节的布局分析可知 B 和 Ti 之间离子键对光频支有重要贡献。

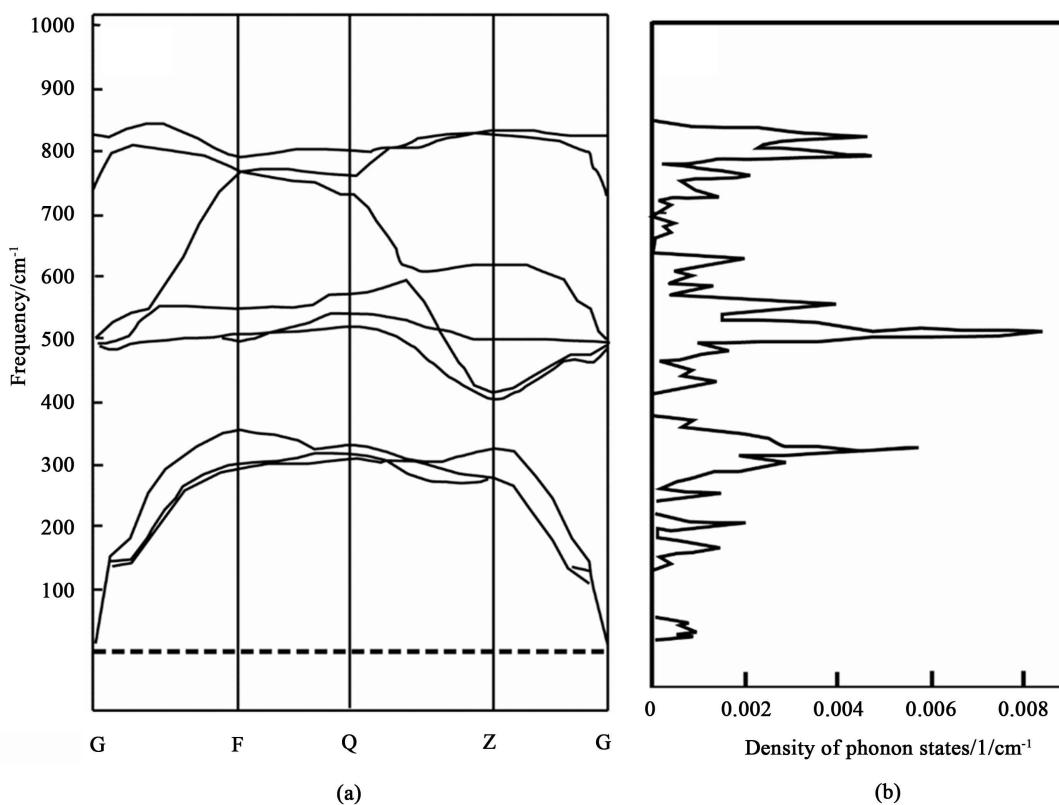


Figure 6. Acoustic properties of  $\text{TiB}_2$ . (a) phonon dispersion spectrum; (b) phonon state density

图 6.  $\text{TiB}_2$  的声学性质。(a) 声子色散谱; (b) 声子态密度

表 4 给出中心对称点  $\Gamma$  点振动本征矢。在  $D_{6h}$  点群下声子谱中心  $\Gamma$  点(图 6 中 G 点)震动模式可约表示为  $\Gamma_9$ ，分解为点群不可约表示后为  $\Gamma_9 = B_{2g} + 2E_{2g} + 2A_{2u} + 4E_{1u}$ 。由于  $\text{TiB}_2$  属于具有中心对称的  $P6/mmm$  群，因此光频支中具有红外活性和 Raman 活性的振动模式是互补的。在上面得到的可约表示中，三个声频支振动模式可约表示为  $A_{2u} + 2E_{1u}$ ，其中  $A_{2u}$  是 Ti 和 B 原子沿  $[0\ 0\ 0\ 1]$  方向的振动， $E_{1u}$  是  $(0\ 0\ 0\ 1)$  面内的振动模式。由于  $B_{2g} + 2E_{2g}$  振动模式仅有 B 原子参与，不属于声频支，剩余的可约表示  $\Gamma_6 = B_{2g} + 2E_{2g} + A_{2u} + 2E_{1u}$  都是光频支， $B_{2g}$  是 B 沿  $[0\ 0\ 0\ 1]$  方向的相对振动模式， $E_{2g}$  是 B 在  $(0\ 0\ 0\ 1)$  面内的相对振动模式，其余的三支是 Ti 和 B 原子都参与的过程。红外活性振动方式为  $A_{2u} + 2E_{1u}$ ，具有 Raman 活性的是  $2E_{2g}$ ， $B_{2g}$  属于光学跃迁禁止模。



**Table 4.** Center symmetry points  $\Gamma$  vibration eigen vector  
**表 4.** 中心对称点  $\Gamma$  点振动本征矢

K Vectors		$\Gamma (0, 0, 0)$	
Ordinal number	Value ( $\text{cm}^{-1}$ )	Class	
1	0	TA ( $A_{2u}$ )	
2	0	LA ( $E_{1u}$ )	
3	0	LA ( $E_{1u}$ )	
4	457.09	TO ( $E_{1u}$ )	
5	464.45	TO ( $E_{1u}$ )	
6	465.80	TO ( $E_{2g}$ )	
7	472.34	TO ( $E_{2g}$ )	
8	680.03	LO ( $A_{2u}$ )	
9	810.89	LO ( $B_{2g}$ )	

本文在 2.3 节提到在  $\text{MgB}_2$  结构中,  $\text{Mg}$  原子面向  $\text{B}$  原子层电荷转移强化了电声耦合, 对提高超导转变温度是有利的, 但从目前对  $\text{MB}_2$  化合物研究结论来看, 除  $\text{MgB}_2$  以外, 其他第二主族元素, 第二副族元素二硼化物超导转变温度都远远低于  $\text{MgB}_2$  [14], 因此在对声子谱计算的基础上, 我们采用简单的理论模型对  $\text{TiB}_2$  的超导转变温度进行了估算, 计算公式如式(2) (Equation (2))。

$$\Delta = 2\hbar\omega_l \exp\left[-\frac{1}{N(E_f)\lambda}\right] \quad (2)$$

$$2\Delta(0 \text{ K}) = 3.53k_B T$$

其中  $\Delta$  是 0 K 时物质的超导态在 Fermi 面的带隙;  $\omega_l$  是声子平均角频率;  $N(E_f)$  是 Fermi 面处物质的 DOS 强度;  $\lambda$  是超导体电声耦合系数。

本文计算得到纵声子的平均能量为 69.3 meV, 根据公式(2), 估算  $\text{TiB}_2$  的超导转变温度接近 0 K, 和文献[15]计算数据一致。主要原因是 Cooper 电子对耦合强度参数  $\lambda$  数值太小,  $N(E_f)$  也是第二主族以及副族元素二硼化物中最小的(如  $\text{MgB}_2$ ,  $N(E_f) = 0.73$ ,  $\lambda = 0.335$ )。因此虽然  $\text{TiB}_2$  结构和  $\text{MgB}_2$  类似, 但基本可以忽略其超导性, 甚至远远小于别的层状二硼化物。

#### 4. 结论

1) 在  $\text{Ti}$  原子和  $\text{B}$  原子间存在电子转移并以离子键和共价键组成的混合化学键相联系。 $\text{TiB}_2$  的导带和价带电子主要是  $\text{Ti}3d$  和  $\text{B}2p$  轨道的价电子构成, 价电子通过离域大  $\pi$  键在电流的作用下可发生迁移, 决定了  $\text{TiB}_2$  具有良好的导电性。布局分析表明,  $\text{TiB}_2$  中原子间的电荷转移类似  $\text{MgB}_2$ 。 $\text{B}$  的  $p$  轨道接受来自于  $\text{Ti}$  的电子。

2) 光学性质计算表明,  $\text{TiB}_2$  中  $\text{B}$  原子平面内  $sp^2$  杂化  $\sigma$  键态之间以及  $2p_z$  轨道构成的离域大  $\pi$  键之间跃迁是一个重要的部分, 同时还有能带顶部满足偶极辐射的  $2p-3d$ ,  $2p-4s$  能带之间的跃迁。

3) 声子谱计算结果表明  $\text{TiB}_2$  中 LA(LO)和 TA(TO)之间的分裂很显著, 声子谱中色散关系有 9 条, 分别为 3 条声频支和 6 条光频支, 在光频支中四条属于 TO, 剩余两条属于 LO。无论是声频支还是光频支, 频率较高的部分都来自于晶体中原子间作用力强的, 原子质量小的  $\text{B}$  原子。预测  $\text{TiB}_2$  超导转变温度

计算值约为 0 K。

## 基金项目

本文得到国家自然科学基金(51465014)和广西科技厅(桂科合 1346011-5)的支持。

## 参考文献

- [1] Ru, H.-Q., Xu, H.-F., Yu, L., Lü, P., Li, X.-D. and Qiu, G. (2007) Microstructure of  $\text{TiB}_2/\text{B}_4\text{C}$  Composites with 1%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Prepared by Co-Precipitating and in Situ Synthesis. *Journal of Rare Earths*, **25**, 42-45. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60520-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60520-1)
- [2] Panda, K.B. and Chandran, K.S.R. (2006) Determination of Elastic Constants of Titanium Diboride ( $\text{TiB}_2$ ) from First Principles Using FLAPW Implementation of the Density Functional Theory. *Computational Materials Science*, **35**, 134-150. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.03.012>
- [3] Yue, X.-Y., Zhao, S.-M., Yu, L., et al. (2010) Microstructures and Mechanical Properties of  $\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2$  Composite Prepared by Hot Pressure Sintering. *Key Engineering Materials*, **434**, 50-53. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.434-435.50>
- [4] Han, Y., Dai, Y., Shu, D., Wang, J. and Sun, B. (2006) First-Principles Study of  $\text{TiB}_2(0001)$  Surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**, 4197. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/17/008>
- [5] Peng, F., Fu, H.-Z. and Cheng, X.-L. (2007) First-Principles Calculations of Thermodynamic Properties of  $\text{TiB}_2$  at High Pressure. *Physica B: Condensed Matter*, **400**, 83-87. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.06.020>
- [6] Wang, C.-L., Yu, B.-H., Huo, H.-L., Chen, D. and Sun, H.-B. (2009) First Principle Study on the Elastic and Thermodynamic Properties of  $\text{TiB}_2$  Crystal under High Temperature. *Chinese Physics B*, **18**, 1248. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/18/3/068>
- [7] Xiang, H., Feng, Z., Li, Z. and Zhou, Y. (2015) Temperature-Dependence of Structural and Mechanical Properties of  $\text{TiB}_2$ : A First Principle Investigation. *Journal of Applied Physics*, **117**, Article ID: 225902. <https://doi.org/10.1063/1.4922408>
- [8] Yan, H., Wei, Q., Chang, S.-M. and Guo, P. (2011) A First-Principle Calculation of Structural, Mechanical and Electronic Properties of Titanium Borides. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **21**, 1627-1633. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60906-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60906-0)
- [9] Wang, H.-Y., Xue, F.-Y., Zhao, N.-H. and Li, D.-J. (2011) First-Principles Calculation of Elastic Properties of  $\text{TiB}_2$  and  $\text{ZrB}_2$ . *Advanced Materials Research*, **150-151**, 40-43. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.150-151.40>
- [10] Cheng, T. and Li, W. (2015) The Temperature-Dependent Ideal Tensile Strength of  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$ , and  $\text{TiB}_2$ . *Journal of the American Ceramic Society*, **98**, 190-196. <https://doi.org/10.1111/jace.13261>
- [11] Milman, V. and Warren, M.C. (2001) Elastic Properties of  $\text{TiB}_2$  and  $\text{MgB}_2$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13**, 5585. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/24/304>
- [12] Deligoz, E., Colakoglu, K. and Ciftci, Y.O. (2009) Lattice Dynamical Properties of  $\text{ScB}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ , and  $\text{VB}_2$  Compounds. *Solid State Communications*, **149**, 1843-1848. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.07.010>
- [13] Li, Y., Xu, H., Xia, Q. and Liu, X.-L. (2011) First-Principles Calculation of Structural and Thermodynamic Properties of Titanium Boride. *Journal of Central South University of Technology*, **18**, 1773-1779. <https://doi.org/10.1007/s11771-011-0901-5>
- [14] Kumar, R., Mishra, M.C., Sharma, B.K., et al. (2012) Electronic Structure and Elastic Properties of  $\text{TiB}_2$  and  $\text{ZrB}_2$ . *Computational Materials Science*, **61**, 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.03.055>
- [15] Volonakis, G., Tsetseris, L. and Logothetidis, S. (2011) Electronic and Structural Properties of  $\text{TiB}_2$ : Bulk, Surface, and Nanoscale Effects. *Materials Science and Engineering: B*, **176**, 484-489. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.063>

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7567，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[app@hanspub.org](mailto:app@hanspub.org)